Über Merkaptane und Ringbildungen in der Anthrachinonreihe.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt der

Naturwissenschaftlich - Mathematischen Fakultät

der

Albert - Ludwigs - Universität

zu

Freiburg im Breisgau

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

von

Wilhelm Bender

aus

Hüningen (Els.-Lothr.).

Freiburg i. B.
Speyer & Kaerner, Universitätsbuchhandlung.
1912.

Dekan:

Geheimrat Prof. Dr. Himstedt.

Referent:

Professor Dr. Gattermann.

Druck von A. Bonz' Erben in Stuttgart.

Meiner lieben Mutter.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545318_0156

Allgemeiner Teil.

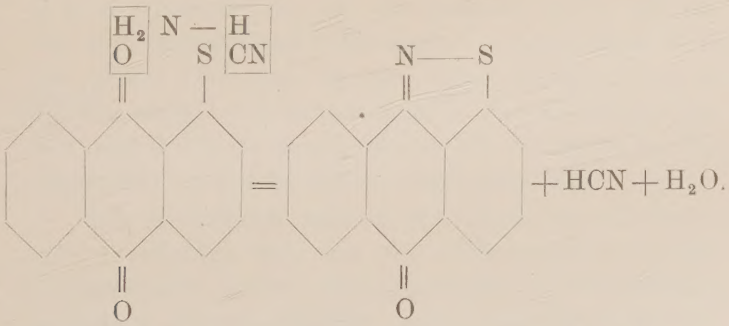
Die nachfolgende Arbeit ist ein Bruchstück einer umfassenden Untersuchung über die Merkaptane der Anthrachinonreihe, welche von Gattermann und seinen Schülern seit mehreren Jahren im hiesigen Laboratorium ausgeführt wird. Die Merkaptane werden gewonnen durch Aufspaltung der entsprechenden Rhodanide, und das Ausgangsmaterial für letztere sind die entsprechenden primären Amine. Diazotiert man diese in schwefelsaurer Lösung mit Nitrosylschwefelsäure, versetzt dann mit Rhodankalium und erhitzt, so gehen die zuerst gebildeten Diazorhodanide unter Abspaltung von Stickstoff in glatt verlaufender Reaktion in Kernrhodanide über. Diese lassen sich mit größter Leichtigkeit durch kurzes Erhitzen mit alkoholischem Kali zu Merkaptanen aufspalten, wobei gefärbte Lösungen der Merkaptansalze erhalten werden, deren Färbung gegenüber den entsprechenden Oxyanthrachinonen eine wesentliche Vertiefung aufweist. Aus derartigen alkalischen Lösungen können die meisten Derivate der Merkaptane direkt erhalten werden. Die Merkaptane der Anthrachinonreihe färben in schwach saurem Bade die Wolle an, indem sie zunächst als solche mit der Faser sich vereinigen, während beim Kochen Disulfidbildung eintritt, wodurch der Farbstoff seifen- und alkaliecht wird, was bei der eigentlichen Merkaptanfärbung nicht der Fall ist. Es ist nun eingehend untersucht worden, welchen Einfluß die verschiedensten Substituenten in den verschiedensten Stellungen auf die Färbung der Merkaptansalze sowie

anderer Derivate ausüben, und mir wurde zunächst die Aufgabe gestellt, zu ermitteln, wie die Einführung einer NH_2-Gruppe in die 5-Stellung die Eigenschaften des 1-Anthrachinonmerkaptans verändert.

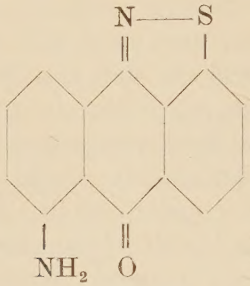
Ich ging zu diesem Zwecke von 1-5-Diamodoanthrachinon aus und versuchte, durch Anwendung von nur 1 Mol. Nitrit in Form von Nitrosylschwefelsäure nur eine der beiden NH_2-Gruppen zu diazotieren. Es zeigte sich jedoch, daß hierbei von dem angewandten Diamin die eine Hälfte ganz diazotiert wird, während die andere Hälfte unverändert bleibt. Erhitzt man jedoch ein derartiges Gemisch längere Zeit auf dem Wasserbade auf 80°, so findet in allerdings nicht quantitativ verlaufender Reaktion eine Umsetzung derart statt, daß von einer NH_2-Gruppe des Diamins die beiden Wasserstoffatome ihren Platz mit einem Salpetrigsäurerest der Bisdiazoverbindung austauschen, so daß 2 Mol. halbdiazotiertes Diamin entstehen. Letzteres läßt sich vom Diamin, welches in Wasser unlöslich ist, und von der Bisdiazoverbindung, die in Wasser leicht löslich ist, ohne Schwierigkeit trennen. Es ist nämlich in Wasser von etwa 90° löslich und kristallisiert beim Erkalten in reinem Zustande aus. Bemerkenswert ist, daß die Farbe seiner wäßrigen Lösung ähnlich der einer Lösung von Kaliumpermanganat ist. Durch Verkochen mit Rhodankalium gelang es ohne Schwierigkeit, das 5-Amino-1-Rhodanid zu erhalten. Spaltet man letzteres durch alkoholisches Kali zu dem Amidomerkaptan auf, so erhält man eine intensiv violett gefärbte Lösung, die zwar intensiver ist als die des nicht substituierten 1-Merkaptans, jedoch keinen wesentlichen Unterschied hervortreten läßt. Dieser tritt jedoch deutlich zutage bei der Ausfärbung auf Wolle. Während das 1-Merkaptan Wolle gelb anfärbt, erhält man mit dem 1-5-Amidomerkaptan ein intensives schwach gelbstichiges Rot, so daß durch die Einführung der Amidogruppe eine wesent-

liche Vertiefung der Wollfärbung veranlaßt wird. Von Interesse ist ferner die Vergleichung dieser Färbung mit der des isomeren 1-4-Amidomerkaptans, welches Wolle stark blaustichig-rot anfärbt. Auch bei diesen beiden Amidomerkaptanen zeigt sich wiederum die allgemeine Gesetzmäßigkeit, daß die Stellung 1—4 eine besonders bevorzugte ist, indem der gleiche Substituent in der Stellung 4 zur Merkaptangruppe einen intensiveren Einfluß auf die Veränderung ausübt als in der Stellung 5 oder an einer andern Stelle. Schließlich bietet die Vergleichung des 1-5-Merkaptans mit dem 1-5-Amidooxyanthrachinon noch Interesse. Während sich letzteres in Alkalien gelbstichig-rot auflöst, sind die Alkalisalze des entsprechenden Merkaptans tief violett gefärbt. Durch den Ersatz von Sauerstoff durch Schwefel ist somit hier wie in allen andern Fällen eine Vertiefung der Färbung hervorgerufen.

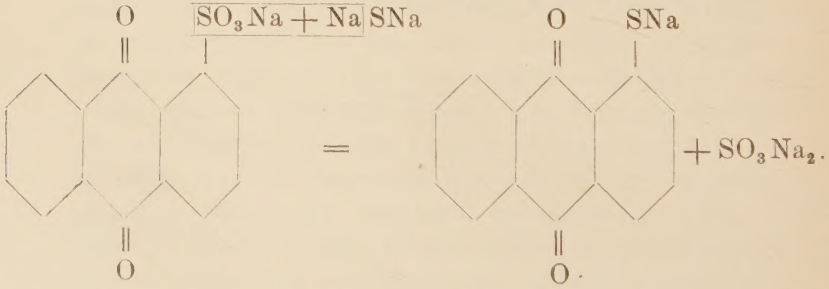
Die α-Rhodanide sowie gewisse Derivate der α-Merkaptane des Anthrachinons können unter Mitwirkung des Sauerstoffatoms der benachbarten CO-Gruppe in verschiedener Weise Ringbildungen eingehen. So fand z. B. Gattermann, daß das 1-Rhodanid sowie Derivate von diesem mit Ammoniak beim Erhitzen unter Bildung eines Thiazolringes reagieren:



Die gleiche Reaktion gelang auch bei meinem 1-5-Amidorhodanid, wobei ich das folgende Amidothiazol erhielt:

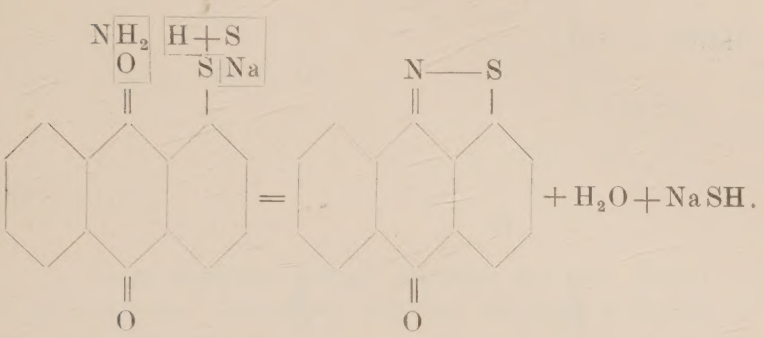


Für die weiteren Versuche wurde mir dieses in größeren Mengen von den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. zu Elberfeld zur Verfügung gestellt. Dieses Präparat war jedoch nach einem andern Verfahren dargestellt, welches von der genannten Firma aufgefunden worden ist. Erhitzt man die α-Sulfosäure des Anthrachinons mit Schwefelnatrium, Schwefel und Ammoniak, so wird zunächst die Sulfogruppe durch SNa ersetzt:



Auf das so gebildete Merkaptansalz wirkt dann 1 Mol. Ammoniak und 1 Atom Schwefel derart ein,

daß eine Abspaltung von Wasser und Bildung von NaSH (ein Oxydationsvorgang) eintritt:

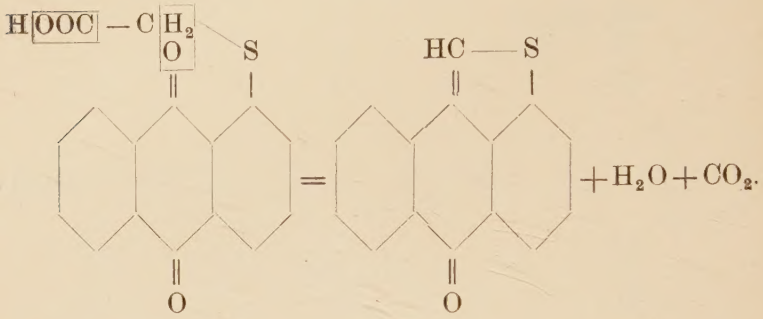


Wendet man statt der 1-Sulfosäure die 5-Amido-1-Sulfosäure an, so erhält man das entsprechende Amidothiazol. Nach dieser Reaktion, die auch von mir im kleinen ausgeführt wurde, war das mir zur Verfügung gestellte Präparat hergestellt.

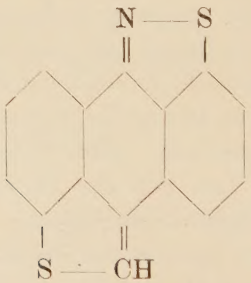
Weiterhin war es meine Aufgabe, aus dem Amidothiazol das Rhodanthiazol und aus diesem das Thiazolmerkaptan darzustellen, um dann den Einfluß des Thiazolringes auf die Veränderung der Eigenschaften des 1-Merkaptans zu untersuchen. Mein Thiazolmerkaptan löst sich in Alkalien fast mit der gleichen Farbe auf wie das nicht substituierte 1-Merkaptan. Wolle färbt es in rein gelben Tönen an, die nur etwas intensiver sind als die des einfachen 1-Merkaptans, so daß die vertiefende Wirkung der NH_2-Gruppe durch den Übergang in den Thiazolring fast ganz wieder aufgehoben ist.

Ein Ringschluß anderer Art kann, wie Gattermann gefunden hat, mit den α-Thioglykolsäuren des Anthrachinons, welche aus α-Merkaptan und Monochloressigsäure leicht erhältlich sind, ausgeführt werden. Erhitzt man jene mit Essigsäureanhydrid, so findet eine

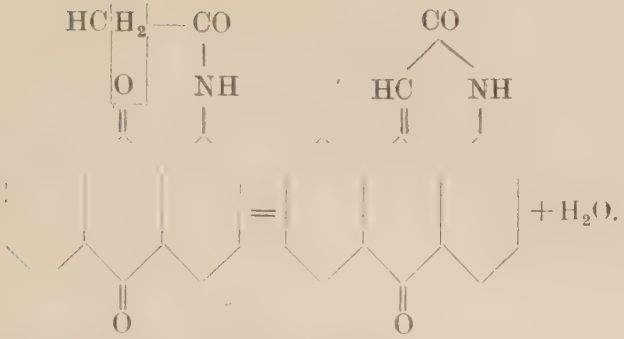
Abspaltung von Wasser und Kohlensäure statt, wobei sich ein Thiophenring bildet:



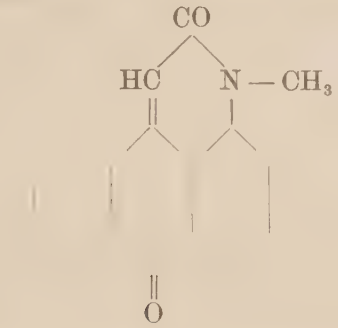
Diese Reaktion führte ich auch mit meinem Thiazolmerkaptan aus, wobei ich ein Anthrachinon erhielt, bei dem in den Stellungen 1 und 5 die Bildung eines Thiazol- und Thiophenringes eingetreten war:



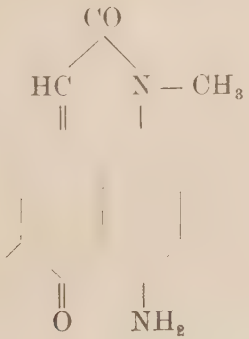
Ein weiterer Ringschluß ist von den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. zu Elberfeld aufgefunden worden. Erhitzt man das Acetylderivat des 1-Amidoanthrachinons mit wasserabspaltenden Mitteln, wie etwa geschmolzenem Ätzkali, so findet in folgender Weise die Bildung eines Pyridonringes statt.



Diese Reaktion gelingt ebenfalls mit dem Acetylderivat eines sekundären 1-Amins wie etwa 1-Methylamidoanthrachinon:



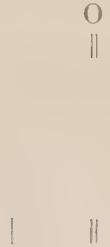
Von dieser Stammsubstanz wurde mir das 4-Amidoderivat von den Elberfelder Farbenfabriken gütigst zur Verfügung gestellt:



Es gelang mir, auch in diesem die Amidogruppe durch Rhodan zu ersetzen und aus diesem das Anthrapyridonmerkaptan zu gewinnen. Dieses färbt Wolle braunstichig-gelb, so daß in diesem Falle im Vergleich mit dem einfachen 1-Merkaptan eine Vertiefung eingetreten ist, die aber nicht nur der Bildung des Pyridonringes, sondern auch der bevorzugten 1-4-Stellung zuzuschreiben ist.

Experimenteller Teil.

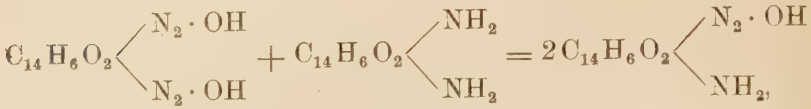
1-Rhodan-5-Amido-Anthrachinon.



Als Ausgangsmaterial wurde mir das bekannte 1.5-Diamidoanthrachinon (Roemer, B. 16, 414) von den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. zu Elberfeld gütigst zur Verfügung gestellt. Zu präparativen Zwecken konnte das technische Produkt direkt verwandt werden.

5 g 1,5-Diamidoanthrachinon wurden unter gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade in 25 ccm konzentrierter Schwefelsäure aufgelöst. Die abgekühlte Lösung wurde mit 22,5 ccm (= der für eine Amidogruppe berechneten Menge) Nitrosylschwefelsäure (10 g Natriumnitrit in 150 ccm konzentrierter H_2SO_4) unter Eiskühlung diazotiert. Die diazotierte Lösung blieb über Nacht stehen; es bildete sich jedoch nicht das Monodiazosulfat, sondern ein Gemisch von Bisdiazosulfat und unverändertem Diamin. Das Reaktionsgemisch, von braunroter Farbe, wurde dann in einem Kolben mit aufgesetztem Chlor-

calciumrohr 8 Stunden auf dem Wasserbad auf etwa 80° erwärmt; dabei setzte sich das Bisdiazosulfat mit dem unveränderten Amin größtenteils zum Monodiazosulfat um:



wobei die Farbe in Braunrot überging.

Dann wurde auf zerkleinertes Eis gegossen, wobei ein kristallinischer, dunkelbraun gefärbter Niederschlag entstand, der aus Monodiazosulfat, unverändertem Amin und vielleicht gebildeten Oxyderivaten bestand; dagegen ging das noch nicht umgesetzte Bisdiazosulfat in Lösung. Der Niederschlag wurde an der Saugpumpe abfiltriert, ohne Auswaschen in eine Kasserolle gespült und mit viel Wasser auf 80° erwärmt. Das Monodiazosulfat ging mit einer permanganatähnlichen violetten Farbe in Lösung; beim Abfiltrieren blieben das unveränderte Amin sowie die Oxyderivate unlöslich auf dem Filter zurück und konnten ein zweites Mal mit heißem Wasser von 80° ausgezogen werden, um noch anhaftendes Monodiazosulfat zu gewinnen. Die Filtrate wurden in Eiswasser abgekühlt, wobei sich kristallisiertes Monodiazosulfat ausschied, welches unter dem Mikroskop lange farblose Nadeln zeigte, die auf dem Filter violett-metallglänzend aussahen. Es wurde abfiltriert, wieder in Wasser unter Zusatz von wenig verdünnter Schwefelsäure gelöst — um eine Dissoziation der Diazoverbindung zu verhindern —, auf 80° erwärmt und wieder abfiltriert; dabei blieb nur ein ganz geringer Rückstand auf dem Filter zurück. Das Filtrat wurde dann mit einer Lösung von 3 g Rhodankalium in 10 g Wasser versetzt, wobei sich zuerst ein braunroter, kristallinischer Niederschlag von Diazorhodanid bildete. Darauf wurde ½ Stunde heftig gekocht, und man erhielt dann unter

Stickstoffentwicklung das dunkelrot gefärbte kristallinische Amidorhodanid. Die Ausbeute betrug 1,3—1,6 g. Es konnte aus keinem Lösungsmittel umkristallisiert werden; die Analysen des Rohproduktes ergaben deshalb nur annähernde Werte. Schmelzpunkt 235°.

Analyse:

C- und H-Bestimmung.

0,1024 g gaben 0,2394 g CO_2 und 0,0322 g H_2O.

N-Bestimmung.

0,0842 g ergaben 7,2 ccm N bei 18° und 734 mm Druck.

S-Bestimmung.

0,1172 g gaben 0,0910 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{15}H_8O_2SN_2$ (Mol.-Gew. = 280,08)	
C = 63,76 %	64,28 %
H = 3,51 %	2,85 %
N = 9,48 %	10,00 %
S = 10,66 %	11,45 %.

Benzyläther des Merkaptans.

2 g des fein pulverisierten Rhodanids wurden in Alkohol aufgeschlemmt und mit 50 ccm 10 %igem alko-

holischem Kali 1/4 Stunde zum Sieden erhitzt; der verdampfende Alkohol wurde von Zeit zu Zeit ersetzt. Die violettrote Lösung wurde nach Zusatz des gleichen Volumens heißen Wassers schnell an der Saugpumpe abfiltriert, mit einem kleinen Überschuß der berechneten Menge Benzylchlorid versetzt und auf dem Dampfbad erwärmt, bis die tiefviolettrote Farbe in Rot umgeschlagen war. Beim Abkühlen fiel der Äther aus.

Aus Pyridin umkristallisiert wurden grünlich-metallschimmernde Nadeln vom Schmelzpunkte 195°—196° erhalten. Beim Trocknen an der Luft verwitterten sie unter Abgabe ihres Kristallpyridins. Zur Bestimmung des letzteren wurde zunächst von den nicht verwitterten Kristallen eine Stickstoffbestimmung gemacht.

0,0938 g ergaben 6,9 ccm N bei 21° und 742 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{21}H_{15}O_2SN + C_5H_5N$ (Mol.-Gew. = 424,06)	
6,60% N	
$C_{21}H_{15}O_2SN + 2\,C_5H_5N$ (Mol.-Gew. = 503,06)	
8,35% N	8,13% N.

Der Benzyläther kristallisiert also mit 2 Molekülen Kristallpyridin.

S-Bestimmung der pyridinfreien Substanz.

Die Substanz wird bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0,1050 g gaben 0,071[illegible] g $BaSO_4$

Berechnet:	Gefunden:
9,29% S	9,38% S.

5-Amido-1-Anthrachinothiazol.

Das 5-Amido-1-Anthrachinothiazol wurde mir in reinem Zustand von den Farbenfabriken vormals Friedr. Bayer & Co. zu Elberfeld gütigst überlassen. Es kristallisiert aus Eisessig in dunkelroten Nadeln vom Schmelzpunkt 251°—252°. Da es in der Literatur noch nicht beschrieben ist, so wurde es analysiert und nach zwei verschiedenen Verfahren von mir selbst dargestellt.

Analyse:

S-Bestimmung.

0,2247 g gaben 0,2034 g $BaSO_4$

N-Bestimmung.

0,0970 g gaben 9,65 ccm N bei 22° und 734 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{14}H_8ON_2S$ (Mol.-Gew. = 252,06)	
12,72% S	12,43% S
11,11% N	10,82% N.

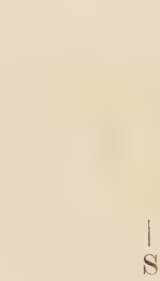
Darstellung des 5-Amido-1-Anthrachinothiazols.

1. 2,5 g 5-Amido-1-Anthrachinon-sulfosaures Kalium, das aus Wasser umkristallisiert war, wurden mit 1,5 g Schwefel, 15 g Schwefelnatrium, gelöst in 10 ccm Wasser,

und 5 g 20%igem Ammoniak im Bombenrohr 10 Stunden auf 130° erhitzt. Das Thiazol schied sich hierbei in kleinen Nadeln ab, welche durch schwerlösliche anorganische Stoffe verunreinigt waren. Aus verdünntem Eisessig umkristallisiert wurden rotbraune Nadeln vom Schmelzpunkt 250° erhalten. Der Mischschmelzpunkt mit dem Elberfelder Thiazol ergab 252°; also war das erhaltene Produkt mit dem analysierten technischen 5-Amido-1-Anthrachinothiazol identisch. Die Ausbeute an reinem Produkt betrug 0,5 g.

2. 1 g 5-Amido-1-Rhodananthrachinon wurde mit 10 ccm konzentriertem Ammoniak im Bombenrohr 9 Stunden auf 160° erhitzt, wobei sich lange Nadeln des Thiazols bildeten. Das Reaktionsprodukt wurde abfiltriert und mit verdünntem Ammoniak ausgewaschen. Aus Eisessig kristallisierten schwarzgrüne Nadeln aus vom Schmelzpunkte 251°—252°. Der Mischschmelzpunkt ergab 252°—253°. Somit war auch das Produkt identisch mit dem technischen 5-Amido-1-Anthrachinothiazol. Die Ausbeute betrug 0,6 g.

5-Rhodan-1-Anthrachinothiazol.



3 g 5-Amido-1-Anthrachinothiazol wurden in 20 ccm konzentrierter Schwefelsäure in der Kälte gelöst, mit

15 ccm Nitrosylschwefelsäure (10 g Natriumnitrit in 150 ccm konzentrierter H_2SO_4) versetzt und unter Eiskühlung $^1/_2$ Stunde gerührt. Dann wurde auf zerkleinertes Eis gegossen, wobei das Thiazoldiazosulfat als gelber Niederschlag kristallinisch ausfiel. Dieser wurde an der Saugpumpe abfiltriert, in Wasser gelöst oder nur suspendiert und mit einem kleinen Überschuß der berechneten Menge Rhodankaliumlösung versetzt. Es wurde $^1/_2$ Stunde gekocht; unter Stickstoffentwicklung bildete sich das gelbe Kernrhodanid. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 3,3 g. Aus Nitrobenzol kristallisierten goldglänzende Kristalle aus, die mit Alkohol und Äther gut ausgewaschen wurden; ihr Schmelzpunkt lag bei 275°—276°.

Analyse:

C- und H-Bestimmung.

0,1277 g gaben 0,2877 g CO_2 und 0,0263 g H_2O.

S-Bestimmung.

0,0662 g gaben 0,1042 g $BaSO_4$.

N-Bestimmung.

0,1182 g gaben 9,95 ccm N bei 22° und 740 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{15}H_6OS_2N_2$ (Mol.-Gew. = 294,12)	
C = 61,20%	61,44%
H = 2,04%	2,30%
S = 21,80%	21,61%
N = 9,52%	9,23%.

Methyläther des 1-Anthrachinothiazol-5-Merkaptans.

2 g 5-Rhodan-1-Anthrachinithiazol wurden, wie oben, in Alkohol suspendiert, mit 50 ccm alkoholischem Kali versetzt und ½ Stunde gekocht, wobei der verdampfende Alkohol von Zeit zu Zeit ersetzt wurde. Dann wurden 200 ccm heißes Wasser zugegeben, worauf schnell an der Saugpumpe abfiltriert und mit einem kleinen Überschuß der berechneten Menge Jodmethyl versetzt wurde. Dabei fiel der Äther schon teilweise aus; es wurde auf dem Wasserbad noch etwas erwärmt, um das überschüssige Jodmethyl zu vertreiben, gut abgekühlt und abfiltriert. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 1 g. Aus Nitrobenzol wurden orangefarbige, glänzende Kristalle vom Schmelzpunkt 244° — 245° erhalten.

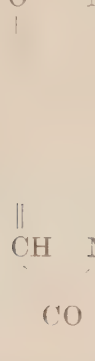
Analyse:

S-Bestimmung.

0,1144 g gaben 0,1856 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{15}H_9OS_2N$ (Mol.-Gew. = 283,12)	
S = 22,65 %	22,28 %.

1-Amido-4-Methylpyridonanthrachinon.



Auch dieses Ausgangsmaterial wurde mir von den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. gütigst überlassen. Die Bildung des Pyridonringes erfolgt in der Weise, daß die betreffende 1-Acetylaminoverbindung mit wasserentziehenden Mitteln, meist mit festem Ätzkali, erhitzt wird, wobei das benachbarte Anthrachinonsauerstoffatom mit 2 Wasserstoffatomen der Acetylgruppe als Wasser austritt und der Ring sich bildet. Diese Reaktion wird noch weiter unten bei der Darstellung des 1-Pyridonanthrachinons aus 1-Amidoanthrachinon ausführlicher beschrieben werden.

Das 1-Amido-4-Methylpyridonanthrachinon kristallisiert aus Eisessig in dunkelroten Nadeln vom Schmelzpunkt 298°—299°.

Analyse:

N-Bestimmung.

0,1544 g gaben 14,9 ccm N bei 23° und 738 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{17}H_{12}O_2N_2$ (Mol.-Gew. = 276)	
N = 10,14%	10,50%.

1-Rhodan-4-Methylpyridonanthrachinon.

1 g 1-Amido-4-Methylpyridon wurde in 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure aufgelöst, auf die gewöhnliche Weise mit 5 ccm Nitrosylschwefelsäure (10 g Natriumnitrit in 150 ccm konzentrierter H_2SO) diazotiert, $^1/_2$ Stunde stehen gelassen und auf zerkleinertes Eis gegossen. Es fiel kristallinisches braunes Diazosulfat aus, das abgesaugt und in Wasser gelöst wurde; in warmem Wasser war es sehr leicht löslich. Die abfiltrierte Lösung wird dann mit etwas mehr als der berechneten Menge Rhodankaliumlösung versetzt; es fiel sofort das Diazoniumrhodanid in gelben Nadeln aus. Nach $^1/_2$ stündigem Kochen bildete sich das braune, kristallinische Pyridonrhodanid; die Ausbeute betrug 0,9 g. Aus Nitrobenzol kristallisierte es in braunen Nadeln, die, ohne vorher zu schmelzen, über 350° sublimierten.

Analyse:

N-Bestimmung.

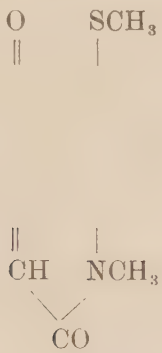
0,1028 g gaben 8,6 ccm N bei 24° und 745 mm Druck.

S-Bestimmung.

0,1296 g gaben 0,0928 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{18}H_{10}O_2N_2S$ (Mol.-Gew. = 318,06)	
N = 8,80%	9,14%
S = 10,08%	9,83%.

Methyläther des 4-Methylpyridon-1-Anthrachinonmerkaptans.



2 g Pyridonrhodanid wurden, wie oben beschrieben, mit alkoholischem Kali zum Merkaptan ausgespalten, mit 200 ccm heißem Wasser rasch abfiltriert und mit etwas mehr als der berechneten Menge Jodmethyl versetzt. Die violette Farbe der Merkaptanlösung schlug in Hellrot um, und der Äther fiel kristallinisch aus. Zur Entfernung des überschüssigen Jodmethyls wurde noch 1/4 Stunde auf dem Wasserbad erwärmt und nach dem Erkalten abfiltriert. Aus Nitrobenzol kristallisiert er in orangefarbigen Nadeln vom Schmelzpunkt 284°.

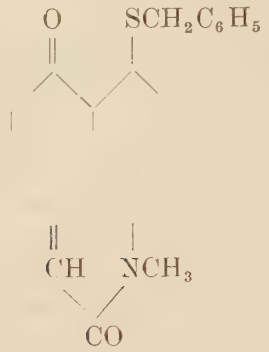
Analyse:

S-Bestimmung.

0,1797 g gaben 0,1414 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{18}H_{13}O_2SN$ (Mol.-Gew. = 307,06)	
S = 10,44 %	10,80 %.

Benzyläther des Merkaptans.



Wie Halogenalkyle reagieren auch andere Verbindungen mit beweglichem Halogen sehr leicht mit den Merkaptanen der Anthrachinonreihe, z. B. Benzylchlorid. Den Benzyläther erhält man auf folgende Weise: 1,5 g Rhodanid wurden nach demselben Verfahren wie oben zum Merkaptan aufgespalten und mit der berechneten Menge Benzylchlorid versetzt. Beim Erwärmen fiel der Äther kristallinisch aus, während die Flüssigkeit fast entfärbt wurde. Durch Umkristallisieren aus Nitrobenzol erhielt man lange orangefarbige Nadeln vom Schmelzpunkt 275°.

Analyse:

S-Bestimmung.

0,1328 g gaben 0,0838 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{24}H_{17}O_2NS$ (Mol.-Gew. = 383,06)	
S = 8,37 %	8,66 %.

1-Thioglykolsäure-4-Methylpyridonanthrachinon.

Die gleiche Reaktion wie Benzylchlorid geht auch die Monochloressigsäure mit den Merkaptanen der Anthrachinonreihe ein unter Bildung einer Thioglykolsäure. Die Pyridonthioglykolsäure wird wie folgt dargestellt:

2 g Rhodanid wurden nach der bekannten Weise mit alkoholischem Kali zum Merkaptan verseift, mit heißem Wasser versetzt, schnell an der Saugpumpe abfiltriert und mit einer Lösung von 1 g Monochloressigsäure in 10 ccm Natronlauge versetzt. Die violette Lösung wurde bis zum Farbenumschlag in braun gekocht; von einem eventuell entstandenen Niederschlag von Disulfid wird abfiltriert. Darauf wird kochendheiß mit heißer verdünnter Salzsäure ausgefällt; die freie Säure fällt rot kristallinisch aus. Die Ausbeute betrug 1,8 g.

Aus keinem der gebräuchlichen Lösungsmittel war die Thioglykolsäure umkristallisierbar; dagegen erhielt man aus frisch destilliertem Anilin lange gelbe Nadeln, die jedoch an der Luft sehr bald, noch schneller beim Auswaschen mit Alkohol unter Abgabe von Anilin verwitterten. Es war nun festzustellen, ob die freie Säure vorlag, oder aber die Verbindung der Säure mit dem

Anilin. Zu diesem Zweck wurde die Thioglykolsäure 3 Stunden im Trockenofen auf 125° bis zur Gewichtskonstanz erhitzt. Die Stickstoffbestimmung ergab, daß es sich um die freie Säure handelte, die das Anilin als Kristallanilin gebunden hatte. Der Schmelzpunkt der getrockneten, anilinfreien Säure lag zwischen 294° und 295°.

Analyse:

N-Bestimmung.

0,1339 g gaben 5,35 ccm N bei 23° und 740 mm Druck.

S-Bestimmung.

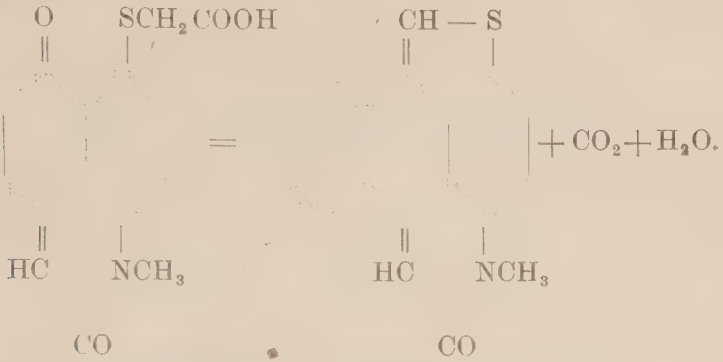
0,1052 g gaben 0,0708 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{19}H_{13}O_4SN$ (Mol.-Gew. = 351,06)	
N = 3,98 %	4,36 %
S = 9,13 %	9,24 %.

1-Thiophen-4-Methylpyridonanthrachinon.

Die Bildung des Thiophens erfolgt in der Weise, daß die Thioglykolsäure mit Essigsäureanhydrid er-

hitzt wird, wobei Kohlensäure und Wasser abgespalten werden:



2 g 1-Thioglykolsäure-4-Methylpyridonanthrachinon wurden mit 20 ccm frisch destilliertem Essigsäureanhydrid im Bombenrohr 3 Stunden auf 150° erhitzt. Das Reaktionsprodukt, aus dem sich kein Thiophen ausgeschieden hatte, wurde in einen Kolben gegossen und über Nacht stehen gelassen; dabei fiel das Thiophen kristallinisch aus. Das erhaltene Thiophen muß auf die Gegenwart von Thiophenkarbonsäure geprüft werden. Eine Probe wird mit Natronlauge gekocht und in dem alkalischen Auszug die freie Thiophenkarbonsäure mit Salzsäure ausgefällt. Ich erhielt jedoch keinen Niederschlag, also enthielt das Reaktionsprodukt keine Thiophenkarbonsäure. Aus Eisessig kristallisierten braune Nadeln vom Schmelzpunkt 238° aus. Die Ausbeute betrug 1.3 g. Zur Analyse mußten die Kristalle, da sie an der Luft verwitterten, bis zur Gewichtskonstanz im Trockenofen getrocknet werden.

Analyse:

N-Bestimmung.

0,1169 g gaben 4,8 ccm N bei 16° und 754 mm Druck.

S-Bestimmung.

0,2325 g gaben 0,1894 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{18}H_{11}OSN$ (Mol.-Gew. = 289,06)	
N = 4,84 %	4,72 %
S = 11,09 %	11,19 %.

1-Thiazol-4-Methylpyridonanthrachinon.

Die Darstellung des Thiazolpyridons erfolgt ganz analog der oben beschriebenen Bildung des 1.5-Amidothiazols aus dem Rhodanid.

1 g 1-Rhodan-4-Methylpyridonanthrachinon wurde mit 10 ccm konzentriertem Ammoniak 9 Stunden im Bombenrohr auf 160° erhitzt. Dabei entstanden gelbe Prismen des Thiazols, die mit verdünntem Ammoniak ausgewaschen und aus Nitrobenzol umkristallisiert lange braune Nadeln vom Schmelzpunkte 292°—293° lieferten. Die Ausbeute an kristallisiertem Reinprodukt betrug 0,5 g.

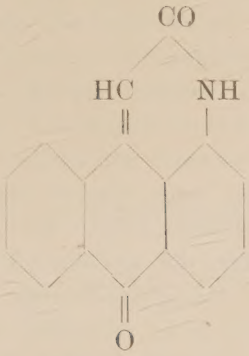
Analyse:

S-Bestimmung.

0,0531 g gaben 0,0414 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{17}H_{10}OSN_2$ (Mol.-Gew. = 290,06)	
S = 10,71 %	11,05 %.

1-Pyridonanthrachinon.



Da die Darstellung eines Pyridons in der Literatur noch nicht beschrieben ist, versuchte ich das 1-Amido-4-Pyridon herzustellen. Zunächst wollte ich jedoch zu dem einfachsten 1-Pyridonanthrachinon gelangen, und zwar nach einem Verfahren der Farbenfabriken vormals Friedrich Bayer & Co. zu Elberfeld, das durch das D. P. 203 752, Kl. 12 p. vom 5. März 1907, Zusatz zum Patent 192 201, geschützt ist. Dies gelang ohne Schwierigkeit.

10 g 1-Amidoanthrachinon wurden mit 40 g frisch destilliertem Essigsäureanhydrid 1 Stunde am Rückflußkühler gekocht. Dabei schied sich das bekannte Acetylderivat kristallinisch in guter Ausbeute aus. Es wird abfiltriert und erst mit verdünntem Eisessig, dann mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Es läßt sich sowohl aus Alkohol als auch aus Eisessig umkristallisieren und scheidet sich dann in gelben Nadeln ab. Zur Darstellung des Pyridons konnte jedoch auch das Rohprodukt direkt verwandt werden.

5 g 1-Acetylaminoanthrachinon wurden in 50 g Nitrobenzol suspendiert. Sodann trägt man bei 140° bis 150° 1,3 g frisch geschmolzenes und fein gepulvertes Kaliumhydroxyd ein und erhitzt das Ganze solange, bis

eine Probe der Nitrobenzollösung in konzentrierter Schwefelsäure mit einigen Tropfen 40%iger Formaldehydlösung auf dem Wasserbade erwärmt, die Farbenreaktion des 1-Amidoanthrachinons nicht mehr zeigt, was nach $^1/_2$—$^3/_4$ Stunden erreicht ist. Die Farbenreaktion des 1-Amidoanthrachinons besteht darin, daß letzteres beim Erwärmen mit einigen Tropfen 40%iger Formaldehydlösung eine dunkelviolette Permanganatlösung ähnliche Farbe zeigt. Bei Abwesenheit einer 1-Amidogruppe darf die gewöhnlich braune bis braunrote Farbe der Nitrobenzollösung in konzentrierter Schwefelsäure sich nicht verändern oder höchstens bei Gegenwart ganz geringer Mengen 1-Amido nach Rot vertieft werden. — Dies war bei meinem Versuch der Fall; das 1-Acetylaminoanthrachinon war also zum weitaus größten Teil in 1-Pyridon übergegangen, das sich auch mit konzentrierter Schwefelsäure nicht mehr zu 1-Amido verseifen läßt.

Man kühlt nun ab, rührt bei 100° 3,8 ccm 30%iger Salzsäure ein, um das Alkali zu neutralisieren, und saugt den entstandenen Niederschlag ab, der erst mit Alkohol, dann mit heißem Wasser gewaschen wird. Nach dem Trocknen kristallisiert man das Rohprodukt aus viel (100 Teilen) Nitrobenzol um; es scheidet sich hieraus in Form langer gelber verfilzender Nadeln ab, welche oberhalb 350° ohne zu schmelzen sublimieren.

Analyse:

C- und H-Bestimmung.

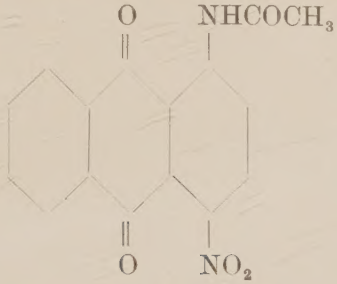
0,1245 g gaben 0,3564 g CO_2 und 0,0424 g H_2O.

N-Bestimmung.

0,1114 g gaben 5,75 ccm N bei 23° und 738 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{16}H_9O_2N$ (Mol.-Gew. = 247)	
C = 77,73 %	78,07 %
H = 3,64 %	3,81 %
N = 5,66 %	5,61 %.

4-Nitro-1-Acetylaminoanthrachinon.



Es wurde nun versucht, nach dem gleichen Verfahren das 4-Amido-1-Pyridonanthrachinon darzustellen, und zwar wollte ich, ausgehend von 4-Nitro-1-Aminoanthrachinon, über das 4,1-Nitropyridon durch dessen Reduktion zum 4,1-Amidopyridon gelangen.

Zunächst wurden also, genau wie oben bei der Darstellung des 1-Pyridonanthrachinons beschrieben, 10 g 4-Nitro-1-Amidoanthrachinon acetyliert. Das 4-Nitro-1-Acetylamino schied sich kristallinisch ab und kristallisiert aus Eisessig in schönen großen braunen Nadeln vom Schmelzpunkt 261°. Die Ausbeute an Reinprodukt betrug 8,5 g.

Analyse:

N-Bestimmung.

0,1714 g gaben 14,65 ccm N bei 23° und 744 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{16}H_{10}O_5N_2$ (Mol.-Gew. = 310)	
N = 9,03 %	9,37 %.

Der Versuch nun, aus dem 4-Nitro-1-Acetylaminoanthrachinon nach dem patentierten Verfahren das 4-Nitro-1-Pyridonanthrachinon darzustellen, gelang nicht. Während die Bildung von 1-Pyridonanthrachinon aus dem 1-Acetylaminoanthrachinon leicht und glatt verlief, erhielt man hier trotz wiederholter Versuche nur verharzte Produkte. Es wurde daher versucht, das Nitroacetylaminoanthrachinon zuerst zu reduzieren. Aber auch durch die schwächsten Reduktionsmittel wurde die Acetylaminogruppe zum größten Teil verseift und man erhielt 1,4-Diamido. Ich versuchte dann noch nach verschiedenen anderen Verfahren das 4,1-Nitropyridon darzustellen, aber die Reaktionsprodukte ließen sich größtenteils wieder verseifen, waren also kein Pyridon.

Zum Schlusse möchte ich mir noch gestatten, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Gattermann, dem ich die Anregung zu dieser Arbeit verdanke, und der mich jederzeit mit Rat und Hilfe wohlwollend unterstützt hat, meinen innigsten Dank auszusprechen.

Freiburg i. B., Juli 1911.